

PATENT

Docket No. 77661/57

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



APPLICANTS: Tatsuya KAWAHARA et al.

SERIAL NO. : Unassigned

FILED : 16 October 2001

FOR : DIFFUSION LAYER FOR A FUEL CELL AND A METHOD AND APPARATUS FOR MANUFACTURING THE SAME

ART UNIT : Unassigned

EXAMINER : Unassigned

ASSISTANT COMMISSIONER
FOR PATENTS
Washington, DC 20231

Handwritten notes: "12" with a checkmark, "12-501", and "10/16/01".

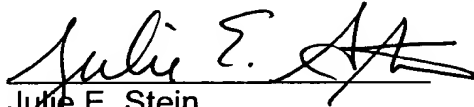
CLAIM TO CONVENTION PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

SIR:

The Convention Priority Date of Japanese Patent Application No. 2000-316012 filed in Japan on 17 October 2000 was claimed in the Declaration/Power of Attorney filed herewith. To complete the claim to the Convention Priority Date, a certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Dated: 16 October 2001


Julie E. Stein
(Reg. No. 43,158)

KENYON & KENYON
1500 K Street, N.W., Suite 700
Washington, DC 20005

Tel: (202) 220-4200
Fax: (202) 220-4201

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-316012

出 願 人

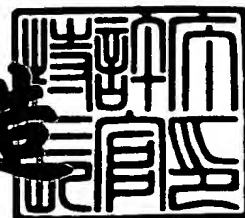
Applicant(s):

トヨタ自動車株式会社

2001年 8月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3075046

【書類名】 特許願

【整理番号】 PT00-124-T

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 川原 竜也

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 木下 克彦

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 木野 喜隆

【特許出願人】

 【識別番号】 000003207

 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

 【代表者】 加藤 伸一

【代理人】

 【識別番号】 100083091

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 田渕 経雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009472

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池の拡散層とその製造方法および製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材を有し、該基材が、プリカーサの織布の炭化処理されたヤーンと、ヤーンのフィラメント間に含浸してフィラメントを結合している炭化処理されたバインダとからなっている、燃料電池の拡散層。

【請求項 2】 織布化した基材に樹脂のバインダを含浸させる第 1 の工程と、バインダを含浸させた基材を炭化処理する第 2 の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

【請求項 3】 織布化した基材に含浸させる樹脂の液状バインダを入れたバインダ含浸処理容器と、バインダを含浸させた基材を炭化処理する炭化焼成炉と、を備えた燃料電池の拡散層の製造装置。

【請求項 4】 基材を有し、該基材が、プリカーサの織布の炭化処理されたヤーンと、炭化されたヤーンのフィラメント間に含浸してフィラメントを結合している溶融凝固された未炭化の導電性樹脂バインダとからなっている、燃料電池の拡散層。

【請求項 5】 織布化した基材を炭化処理する第 1 の工程と、炭化処理した基材に導電性樹脂バインダを含浸させる第 2 の工程と、基材に含浸させた導電性樹脂バインダを溶融凝固させる第 3 の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

【請求項 6】 織布化した基材を炭化処理する炭化焼成炉と、炭化処理された織布化基材に含浸させる導電性樹脂の液状バインダを入れた含浸処理容器と、バインダを溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉と、を備えた燃料電池の拡散層の製造装置。

【請求項 7】 撥水層兼用の基材を有し、該基材が、プリカーサの織布の炭化処理されたヤーンと、炭化されたヤーンのフィラメント間に含浸してフィラメントを結合している溶融凝固された未炭化の非導電性樹脂バインダとからなっている、燃料電池の拡散層。

【請求項 8】 織布化した基材を炭化処理する第 1 の工程と、炭化処理した

基材にフッ素系樹脂またはシリコン系樹脂を含浸させる第2の工程と、基材に含浸させたフッ素系樹脂またはシリコン系樹脂を硬化または熱溶着させる第3の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

【請求項9】 織布化した基材を炭化処理する炭化焼成炉と、炭化処理された織布化基材に含浸させる非導電性樹脂の液状バイндаを入れた含浸処理容器と、バイндаを溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉と、を備えた燃料電池の拡散層の製造装置。

【請求項10】 基材を有し、該基材が、不織布化したカーボン繊維の抄紙と該抄紙に含浸量に分布をもたせて含浸され炭化された炭化樹脂バイндаとからなり、バイнда量が多い部位は耐クリープ性のある剛直部位となりバイнда量が少ない部位は可撓性のある柔軟部位となっている、燃料電池の拡散層。

【請求項11】 湿式で不織布化したカーボン繊維の抄紙に樹脂のバイндаを不均一に含浸させる第1の工程と、バイндаを不均一に含浸させた抄紙を炭化処理する第2の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

【請求項12】 湿式で不織布化したカーボン繊維の抄紙に樹脂のバイндаを含浸量に分布をもたせて不均一に含浸させる樹脂バイнда不均一含浸装置と、バイндаを含浸した抄紙を炭化処理する炭化焼成炉と、を備えた燃料電池の拡散層の製造装置。

【請求項13】 乾式で不織布化した基材とその全域に含浸された樹脂バイндаとが、プレスされ、一括完全炭化処理された燃料電池の拡散層。

【請求項14】 乾式で不織布化した基材に樹脂のバイндаを含浸させる第1の工程と、バイндаを含浸させた基材をプレスする第2の工程と、プレスされたバイнда含浸の基材を完全炭化処理する第3の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

【請求項15】 乾式で不織布化した基材に樹脂のバイндаを含浸させる樹脂バイнда含浸装置と、バイндаを含浸させた基材をプレスするプレス装置と、プレスされたバイнда含浸の基材を完全炭化処理する炭化処理炉と、を有する燃料電池の拡散層の製造装置。

【請求項16】 基材の片側に形成された、カーボンと樹脂との混合からな

る撥水カーボン層を有し、該撥水カーボン層が、粘着力に乏しいが強度の強い内層部と、該内層部の上に塗布された柔軟で粘着力に優れた表層部との、複数の積層構造からなる燃料電池の拡散層。

【請求項 1 7】 基材に複数回樹脂を塗布、焼成のプロセスを行い、それぞれのプロセスで条件を異ならせた燃料電池の拡散層の製造方法。

【請求項 1 8】 カーボン織布もしくはカーボン不織布に樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層をコートした上で前記樹脂の融点を越える高温にて焼成する第 1 の工程と、第 1 の工程後に前記樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層を再度コートした上で前記樹脂の融点近傍の低温にて焼成する第 2 の工程と、からなる請求項 1 7 の燃料電池の拡散層の製造方法。

【請求項 1 9】 カーボン織布もしくはカーボン不織布に塗布された樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層を前記樹脂の融点を越える高温にて焼成し、ついで前記撥水カーボン層の上に再度塗布された前記樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層を前記樹脂の融点近傍の低温にて焼成する、樹脂溶融凝固焼成炉を備えた燃料電池の拡散層の製造装置。

【請求項 2 0】 拡散層に形成される撥水カーボン層のバインダとして 2 種類のバインダを用いた燃料電池の拡散層。

【請求項 2 1】 拡散層に形成される撥水カーボン層のバインダとして粘着性のある樹脂と該樹脂より剛性が高い材料を用いた請求項 2 0 記載の燃料電池の拡散層。

【請求項 2 2】 拡散層に形成される撥水カーボン層を、カーボンに 2 種類のバインダを含む液を基材に塗布し、ついでバインダの融点近傍の温度で溶融凝固させて形成する燃料電池の拡散層の製造方法。

【請求項 2 3】 拡散層に形成される撥水カーボン層を、カーボンに粘着性のある樹脂と該樹脂より剛性が高い材料からなるバインダを基材に塗布し、ついでバインダの融点近傍の温度で溶融凝固させて形成する請求項 2 2 記載の燃料電池の拡散層の製造方法。

【請求項 2 4】 基材に塗布された、カーボンと 2 種類の樹脂バインダを含む撥水カーボン層を、バインダ樹脂の融点近傍の温度で溶融凝固させる樹脂溶融

凝固焼成炉を備えた燃料電池の拡散層の製造装置。

【請求項 2 5】 基材に少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストを塗布焼成した撥水層を有し、該撥水層が塗布焼成前に剪断力を付与されている燃料電池の拡散層。

【請求項 2 6】 少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストに剪断力を付与する第 1 の工程と、剪断力が付与されたペーストを基材に塗布する第 2 の工程と、ペーストを基材に塗布後基材に塗布されたペーストを前記樹脂の融点近傍の温度で焼成する第 3 の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

【請求項 2 7】 少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストに剪断力を付与するミキサと、該剪断力が付与されたペーストを基材に塗布する塗布装置と、基材に塗布されたペーストを前記樹脂の融点近傍の温度で溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉と、を有する燃料電池の拡散層の製造装置。

【請求項 2 8】 基材に少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストを塗布焼成した撥水層を有し、該撥水層が焼成後剪断力を付与されている燃料電池の拡散層。

【請求項 2 9】 少なくともカーボンと樹脂とからなる撥水カーボン層を基材に塗布形成する第 1 の工程と、基材に塗布形成された撥水カーボン層を前記樹脂の融点近傍の温度で焼成する第 2 の工程と、焼成後のペーストを基材ごと基材幅方向に応力を発生させるロール間に通して撥水カーボン層に剪断力を付与する第 3 の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

【請求項 3 0】 少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストを基材に塗布する塗布装置と、基材に塗布されたペーストを前記樹脂の融点近傍の温度で溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉と、焼成後のペーストが基材ごと通された時に焼成後のペーストに剪断力を発生させる一対の剪断力付与ロールと、を有する燃料電池の拡散層の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐クリープ性を向上させた、燃料電池の電極拡散層と、その製造方

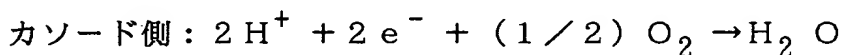
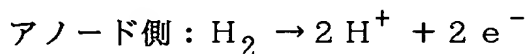
法および製造装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

固体高分子電解質型燃料電池は、イオン交換膜からなる電解質膜とこの電解質膜の一面に配置された触媒層および拡散層からなる電極（アノード、燃料極）および電解質膜の他面に配置された触媒層および拡散層からなる電極（カソード、空気極）とからなる膜－電極アッセンブリ（MEA：Membrane-Electrode Assembly）と、アノード、カソードに燃料ガス（水素）および酸化ガス（酸素、通常は空気）を供給するための流体通路または冷却媒体を流すための流路を形成するセパレータとからセルを構成し、複数のセルの積層体からモジュールを構成し、モジュールを積層してモジュール群とし、モジュール群のセル積層方向両端に、ターミナル、インシュレータ、エンドプレートを配置してスタックを構成し、スタックをスタックの外側でセル積層体積層方向に延びる締結部材（たとえば、テンションプレート）にて締め付け、固定したものからなる。

固体高分子電解質型燃料電池では、アノード側では、水素を水素イオンと電子にする反応が行われ、水素イオンは電解質膜中をカソード側に移動し、カソード側では酸素と水素イオンおよび電子（隣りのMEAのアノードで生成した電子がセパレータを通してくる）から水を生成する反応が行われる。



これらの反応が正常に行われるには、拡散層とセパレータの接触面圧が適正な面圧に維持される必要がある。そのためには、カーボン織布またはカーボン不織布を基材とした拡散層が、締結部材による締め付け荷重を受けた時に、クリープを生じにくいものでなければならない。何故ならば、もしも拡散層に過度のクリープが発生すると、定圧荷重では、セパレータ当り部の拡散層内のガス拡散性が低下し酸素供給不足になって上記反応が生じにくくなるし、定寸荷重では、圧抜けによる接触電気抵抗の増大が生じ、内部抵抗が増大して電圧低下が生じるからである。

特開平 8 - 7 8 9 7 号公報は、炭素の短繊維からなる基材に炭素粒子および撥

水性樹脂（テフロン）を塗布または含浸させた拡散層と、電解質膜とを、触媒層を介してホットプレス（120℃）にて一体化したMEAを開示している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の燃料電池の拡散層には、炭素粒子および撥水性樹脂が基材の炭素繊維と強固に絡みあっていないため、耐クリープ性に劣るという課題がある。そして、クリープが生じると上記のガス拡散性低下や接触電気抵抗増大の問題を生じる。

本発明の目的は、耐クリープ性を向上させる、燃料電池の拡散層と、その製造方法および製造装置を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明はつぎの通りである。これら発明は課題を同一とする。

（１） 基材を有し、該基材が、プリカーサの織布の炭化処理されたヤーンと、ヤーンのフィラメント間に含浸してフィラメントを結合している炭化処理されたバインダとからなっている、燃料電池の拡散層。

（２） 織布化した基材に樹脂のバインダを含浸させる第１の工程と、バインダを含浸させた基材を炭化処理する第２の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

（３） 織布化した基材に含浸させる樹脂の液状バインダを入れたバインダ含浸処理容器と、バインダを含浸させた基材を炭化処理する炭化焼成炉と、を備えた燃料電池の拡散層の製造装置。

（４） 基材を有し、該基材が、プリカーサの織布の炭化処理されたヤーンと、炭化されたヤーンのフィラメント間に含浸してフィラメントを結合している溶融凝固された未炭化の導電性樹脂バインダとからなっている、燃料電池の拡散層。

（５） 織布化した基材を炭化処理する第１の工程と、炭化処理した基材に導電性樹脂バインダを含浸させる第２の工程と、基材に含浸させた導電性樹脂バインダを溶融凝固させる第３の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

(6) 織布化した基材を炭化処理する炭化焼成炉と、炭化処理された織布化基材に含浸させる導電性樹脂の液状バイндаを入れた含浸処理容器と、バイндаを溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉と、を備えた燃料電池の拡散層の製造装置。

(7) 撥水層兼用の基材を有し、該基材が、プリカーサの織布の炭化処理されたヤーンと、炭化されたヤーンのフィラメント間に含浸してフィラメントを結合している溶融凝固された未炭化の非導電性樹脂バイндаとからなっている、燃料電池の拡散層。

(8) 織布化した基材を炭化処理する第1の工程と、炭化処理した基材にフッ素系樹脂またはシリコン系樹脂を含浸させる第2の工程と、基材に含浸させたフッ素系樹脂またはシリコン系樹脂を硬化または熱溶着させる第3の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

(9) 織布化した基材を炭化処理する炭化焼成炉と、炭化処理された織布化基材に含浸させる非導電性樹脂の液状バイндаを入れた含浸処理容器と、バイндаを溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉と、を備えた燃料電池の拡散層の製造装置。

(10) 基材を有し、該基材が、不織布化したカーボン繊維の抄紙と該抄紙に含浸量に分布をもたせて含浸され炭化された炭化樹脂バイндаとからなり、バイнда量が多い部位は耐クリープ性のある剛直部位となりバイнда量が少ない部位は可撓性のある柔軟部位となっている、燃料電池の拡散層。

(11) 湿式で不織布化したカーボン繊維の抄紙に樹脂のバイндаを不均一に含浸させる第1の工程と、バイндаを不均一に含浸させた抄紙を炭化処理する第2の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

(12) 湿式で不織布化したカーボン繊維の抄紙に樹脂のバイндаを含浸量に分布をもたせて不均一に含浸させる樹脂バイнда不均一含浸装置と、バイндаを含浸した抄紙を炭化処理する炭化焼成炉と、を備えた燃料電池の拡散層の製造装置。

(13) 乾式で不織布化した基材とその全域に含浸された樹脂バイндаとが、プレスされ、一括完全炭化処理された燃料電池の拡散層。

(14) 乾式で不織布化した基材に樹脂のバイндаを含浸させる第1の工程と

、バインダを含浸させた基材をプレスする第2の工程と、プレスされたバインダ含浸の基材を完全炭化処理する第3の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

(15) 乾式で不織布化した基材に樹脂のバインダを含浸させる樹脂バインダ含浸装置と、バインダを含浸させた基材をプレスするプレス装置と、プレスされたバインダ含浸の基材を完全炭化処理する炭化処理炉と、を有する燃料電池の拡散層の製造装置。

(16) 基材の片側に形成された、カーボンと樹脂との混合からなる撥水カーボン層を有し、該撥水カーボン層が、粘着力に乏しいが強度の強い内層部と、該内層部の上に塗布された柔軟で粘着力に優れた表層部との、複数の積層構造からなる燃料電池の拡散層。

(17) 基材に複数回樹脂を塗布、焼成のプロセスを行い、それぞれのプロセスで条件を異ならせた燃料電池の拡散層の製造方法。

(18) カーボン織布もしくはカーボン不織布に樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層をコートした上で前記樹脂の融点を越える高温にて焼成する第1の工程と、第1の工程後に前記樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層を再度コートした上で前記樹脂の融点近傍の低温にて焼成する第2の工程と、からなる(17)の燃料電池の拡散層の製造方法。

(19) カーボン織布もしくはカーボン不織布に塗布された樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層を前記樹脂の融点を越える高温にて焼成し、ついで前記撥水カーボン層の上に再度塗布された前記樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層を前記樹脂の融点近傍の低温にて焼成する、樹脂溶融凝固焼成炉を備えた燃料電池の拡散層の製造装置。

(20) 拡散層に形成される撥水カーボン層のバインダとして2種類のバインダを用いた燃料電池の拡散層。

(21) 拡散層に形成される撥水カーボン層のバインダとして粘着性のある樹脂と該樹脂より剛性が高い材料を用いた(20)記載の燃料電池の拡散層。

(22) 拡散層に形成される撥水カーボン層を、カーボンに2種類のバインダを含む液を基材に塗布し、ついでバインダの融点近傍の温度で溶融凝固させて形

成する燃料電池の拡散層の製造方法。

(23) 拡散層に形成される撥水カーボン層を、カーボンに粘着性のある樹脂と該樹脂より剛性が高い材料からなるバインダを基材に塗布し、ついでバインダの融点近傍の温度で溶融凝固させて形成する(22)記載の燃料電池の拡散層の製造方法。

(24) 基材に塗布された、カーボンと2種類の樹脂バインダを含む撥水カーボン層を、バインダ樹脂の融点近傍の温度で溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉を備えた燃料電池の拡散層の製造装置。

(25) 基材に少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストを塗布焼成した撥水層を有し、該撥水層が塗布焼成前に剪断力を付与されている燃料電池の拡散層。

(26) 少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストに剪断力を付与する第1の工程と、剪断力が付与されたペーストを基材に塗布する第2の工程と、ペーストを基材に塗布後基材に塗布されたペーストを前記樹脂の融点近傍の温度で焼成する第3の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

(27) 少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストに剪断力を付与するミキサと、該剪断力が付与されたペーストを基材に塗布する塗布装置と、基材に塗布されたペーストを前記樹脂の融点近傍の温度で溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉と、を有する燃料電池の拡散層の製造装置。

(28) 基材に少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストを塗布焼成した撥水層を有し、該撥水層が焼成後剪断力を付与されている燃料電池の拡散層。

(29) 少なくともカーボンと樹脂とからなる撥水カーボン層を基材に塗布形成する第1の工程と、基材に塗布形成された撥水カーボン層を前記樹脂の融点近傍の温度で焼成する第2の工程と、焼成後のペーストを基材ごと基材幅方向に応力を発生させるロール間に通して撥水カーボン層に剪断力を付与する第3の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

(30) 少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストを基材に塗布する塗布装置と、基材に塗布されたペーストを前記樹脂の融点近傍の温度で溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉と、焼成後のペーストが基材ごと通された時に焼成後のペ

ーストに剪断力を発生させる一对の剪断力付与ロールと、を有する燃料電池の拡散層の製造装置。

【0005】

上記（１）～（１５）の燃料電池の拡散層とその製造方法および製造装置は、基材と撥水層とからなる拡散層のうち基材の強度向上による拡散層の耐クリープ性の向上に係るものであり、上記（１６）～（３０）は拡散層のうち撥水層の強度向上による拡散層の耐クリープ性の向上に係るものである。

上記（１）～（３）の燃料電池の拡散層とその製造方法および製造装置では、織布系拡散層未炭化基材に樹脂バイндаを添加し炭化処理を行うので、バイнда添加によりヤーンのフィラメントを拘束できるとともにヤーンの強度を強化でき、拡散層の基材の耐クリープ性を向上させることができる。また、樹脂バイндаも基材とともに炭化処理するので、拡散層全体が炭化し拡散層の導電性を向上させることができる。

上記（４）～（６）の燃料電池の拡散層とその製造方法および製造装置では、炭化処理を行った織布に導電性樹脂（たとえば、カーボンブラックを含んだ熱可塑性もしくは熱硬化性の樹脂）を含浸するので、樹脂含浸によりヤーンのフィラメントを拘束できるとともにヤーンの強度を強化でき、拡散層の基材の耐クリープ性を向上させることができる。導電性樹脂を炭化処理していないので、（１）～（３）と比較し導電性向上の点で劣るが、既存の炭化織布を後加工で処理可能であるという利点がある。

上記（７）～（９）の燃料電池の拡散層とその製造方法および製造装置では、炭化処理を行った織布に樹脂（たとえば、フッ素系樹脂またはシリコン系樹脂）を含浸し硬化または熱溶着させるので、樹脂含浸によりヤーンのフィラメントを拘束できるとともにヤーンの強度を強化でき、拡散層の基材の耐クリープ性を向上させることができる。バイнда樹脂を炭化処理していないので、（１）～（３）と比較し導電性向上の利点はまったく無いが、ヤーンに撥水性を付与して拡散層の耐水性を改善することができ、また、既存の炭化織布を後加工で処理可能であるという利点がある。

上記（１０）～（１２）の燃料電池の拡散層とその製造方法および製造装置で

は、湿式で不織布化したカーボン繊維の抄紙に樹脂のバインダを不均一に含浸させ、炭化処理するので、バインダ添加により拡散層の基材の耐クリープ性を向上させることができる。また、バインダ含浸後炭化処理するので、基材全体が炭化され、導電性が向上する。また、バインダを不均一に（たとえば、スプライン状に）含浸させるので、バインダを含浸させていない部分またはバインダの含浸が少ない部分は可撓性を有し、基材が長くてもロールへの巻付け等が可能になって、連続生産が可能になる。

上記（１３）～（１５）の燃料電池の拡散層とその製造方法および製造装置では、乾式で不織布化した基材に樹脂のバインダを含浸させ、プレスし、その後完全炭化処理するので、バインダ添加とプレスによる圧縮変形付与により拡散層の基材の耐クリープ性を向上させることができる。また、バインダ含浸後炭化処理するので、基材全体が炭化され、導電性が向上する。また、炭化処理前にプレスするので、炭化処理後にプレスすると生じるであろうカーボン繊維の破壊はない。

上記（１６）～（１９）の燃料電池の拡散層とその製造方法および製造装置では、樹脂（たとえば、ＰＴＦＥ）とカーボンとからなる撥水カーボン層を２層に形成し、下層を樹脂の融点を越える高温にて焼成するので、高剛性層を形成でき、拡散層の撥水層の耐クリープ性を向上させることができる。また、その上に再度前記樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層をコートした上で前記樹脂の融点近傍の低温にて焼成するので、外力が加わった時に剪断力によって樹脂は糸を引いて表面に粘着層を形成でき、ＭＥＡの触媒層への粘着性を向上させることができる。１層のみの拡散層では、撥水層の耐クリープ性の向上と粘着層の向上の両方を同時にはかることができないが、２層にして焼成温度を異ならせたことにより撥水層の耐クリープ性の向上と粘着層の向上の両方を達成できる。

上記（２０）～（２４）の燃料電池の拡散層とその製造方法および製造装置では、拡散層に形成される撥水カーボン層のバインダとして粘着性のある樹脂（たとえば、ＰＴＦＥ）と該樹脂より剛性が高い材料を用いるので、剛性が高い材料の添加により撥水層の強度を向上させることができ、撥水層の耐クリープ性を向上させることができる。

上記（２５）～（２７）の燃料電池の拡散層とその製造方法および製造装置では、少なくともカーボンと樹脂（たとえば、ＰＴＦＥ）とからなるペーストに剪断力を付与するので、剪断力付与により樹脂の繊維化が促進されてバインダの結着力が増し、撥水カーボン層の強度が向上して拡散層の耐クリープ性を向上させることができる。

上記（２８）～（３０）の燃料電池の拡散層とその製造方法および製造装置では、焼成後、基材を基材幅方向に応力を発生させるロール間に通して撥水カーボン層に剪断力を付与するので、剪断力付与により樹脂の繊維化が促進されてバインダの結着力が増し、撥水カーボン層の強度が向上して拡散層の耐クリープ性を向上させることができる。

【０００６】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の燃料電池の拡散層とその製造方法および製造装置を、図１～図１６を参照して、説明する。

本発明の方法で製造された拡散層が用いられる燃料電池は、たとえば固体高分子電解質型燃料電池１０のような、低温型の燃料電池である。該燃料電池１０は、たとえば燃料電池自動車に搭載される。ただし、自動車以外に用いられてもよい。

【０００７】

固体高分子電解質型燃料電池１０は、図１５、図１６、図１に示すように、イオン交換膜からなる電解質膜１１とこの電解質膜１１の一面に配置された触媒層１２および拡散層１３からなる電極１４（アノード、燃料極）および電解質膜１１の他面に配置された触媒層１５および拡散層１６からなる電極１７（カソード、空気極）とからなる膜－電極アッセンブリ（MEA：Membrane-Electrode Assembly）と、電極１４、１７に燃料ガス（水素）および酸化ガス（酸素、通常は空気）を供給するための流体通路２７および燃料電池冷却用の冷却水が流れる冷却水流路２６を形成するセパレータ１８とを重ねてセルを形成し、該セルを複数積層してモジュール１９を構成し（たとえば、２セルから１モジュールを構成し）、モジュール１９を積層してモジュール群とし、モジュール群のセル積層方向

(燃料電池積層方向)両端に、ターミナル 2 0、インシュレータ 2 1、エンドプレート 2 2 を配置してスタック 2 3 を構成し、スタック 2 3 を積層方向に締め付け燃料電池積層体積層方向に延びる締結部材 2 4 (たとえば、テンションプレート、スルーボルトなど)とボルト 2 5 またはナットで固定したものからなる。

【 0 0 0 8 】

触媒層 1 2、1 5 は白金 (Pt) を担持したカーボン (C) からなる。

拡散層 1 3、1 6 は、通常、カーボン (C) からなる。拡散層 1 3、1 6 は、図 1 に示すように、たとえば、カーボン粒子 (たとえば、カーボンブラック) 2 8 を樹脂 (たとえば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素系樹脂等) 2 9 のバインダで結合した撥水 (カーボン) 層 1 3 a、1 6 b と、撥水層 1 3 a、1 6 a よりセパレータ 1 8 側にある、カーボン繊維 3 0 (織布または不織布) からなる基材 (基材層) 1 3 b、1 6 b と、からなる。撥水層 1 3 a、1 6 a も基材 1 3 b、1 6 b も通気性をもたせてあり、流体通路 2 7 を流れる水素、空気を触媒層 1 2、1 5 に通す。撥水層 1 3 a、1 6 a は基材 1 3 b、1 6 b よりも撥水性をもたせてある。拡散層 1 3、1 6 の厚さは約 2 0 0 μ m であり、撥水層 1 3 a、1 6 a の厚さは約 5 0 μ m であり、基材 1 3 b、1 6 b の厚さは約 1 5 0 μ m である。

セパレータ 1 8 は、ガス・流体不透過性でかつ導電性を有し、通常は、カーボン (黒鉛である場合を含む) または金属または導電性樹脂 (たとえば、樹脂にカーボンブラック等の導電性粒子・繊維等を混合して導電性を付与したものを含む) の何れかからなる。セパレータ 1 8 は、燃料ガスと酸化ガス、燃料ガスと冷却水、酸化ガスと冷却水、の何れかを区画するとともに、隣り合うセルのアノードからカソードに電子が流れる電気の通路を形成している。

【 0 0 0 9 】

燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造においては、拡散層 1 3、1 6 が耐クリープ性をもつように製造されることが必要である。何となれば、拡散層 1 3、1 6 のクリープが生じると、定圧荷重ではセパレータ当り部のガス拡散性が低下し、定寸荷重では圧抜けによる接触抵抗増大が生じるからである。

【 0 0 1 0 】

つぎに、本発明の各実施例の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 とその製造方法および製造装置を説明する。

本発明の実施例 1 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 は、図 1、図 2 に示すように、基材 1 3 b、1 6 b を有し、基材 1 3 b、1 6 b は、プリカーサの織布の炭化処理されたヤーン 1（フィラメント 2 をよりあわせたもの）と、ヤーンのフィラメント 2 間に含浸してフィラメント 2 を結合している炭化処理されたバインダ 3 とからなっている。

本発明の実施例 1 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造方法は、拡散層 1 3、1 6 のうち、基材 1 3 b、1 6 b の耐クリープ性を向上させる拡散層 1 3、1 6 の製造方法であり、図 1 ～図 3 に示すように、プリカーサ（前駆体、炭化処理する前のもの）を織布化するか、もしくはプリカーサを半焼成した繊維で織布化する工程 1 0 1 と、織布化した基材 1 3 b、1 6 b に樹脂（たとえば、フッ素系樹脂、フェノール樹脂）のバインダ（樹脂を溶媒に溶かして液状、またはスラリー状になっている）を含浸させる第 1 の工程 1 0 2 と、バインダを含浸させた基材 1 3 b、1 6 b をバインダごと炭化処理する第 2 の工程 1 0 3 と、からなる。バインダはカーボン粒子を含み、バインダ含浸時、基材 1 3 b、1 6 b の表面に炭化処理後撥水カーボン層 1 3 a、1 6 a となる部分の層が形成される。工程 1 0 3 では、約 2 0 0 0 ℃で炭化処理を行う。図 3 の工程 1 0 3 の焼成は炭化処理である。

本発明の実施例 1 の燃料電池の拡散層の製造装置は、織布化した基材 1 3 b、1 6 b に含浸させる樹脂の液状バインダ 3 を入れたバインダ含浸処理容器 1 0 4 と、バインダを含浸させた基材 1 3 b、1 6 b を炭化処理する炭化焼成炉 1 0 5 と、を備えている。

本発明の実施例 1 では、完全に炭化を行うことで、導電性を向上させつつ、バインダ 3 により基材 1 3 b、1 6 b のヤーン 1（フィラメント 2 を束ねたもの）の強度を強化し、基材 1 3 b、1 6 b としての耐クリープ性を向上させる。図 2 はヤーンの強度向上、耐クリープ性向上の原理を示したものであり、従来（図 2 の左側部分に示す）はスタックに締結荷重をかけてヤーンに荷重がかかるとフィラメント同士の拘束が弱いので荷重方向と直交する方向にヤーンが変形し、ク

ープ量が大となるが、本発明（図 2 の右側部分に示す）はバインダ 3 で拘束されたまま炭化処理されるので、スタックに締結荷重をかけてヤーン 1 に荷重がかかった時、フィラメント 2 同士の拘束が強いので荷重方向と直交する方向のヤーン 1 の変形は小さく、クリープ量も小である。

図 6 は、スタックを定寸締めして時間経過による圧抜けによる燃料電池の接触抵抗増大を測定したものであるが、実施例 1 の場合は、従来に比べて内部抵抗の増大が小さく、耐クリープ性が向上していることがわかる。

【 0 0 1 1 】

本発明の実施例 2 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 は、図 1、図 2 に示すように、基材 1 3 b、1 6 b を有し、該基材が、プリカーサの織布の炭化処理されたヤーン 1 と、炭化されたヤーン 1 のフィラメント 2 間に含浸してフィラメントを結合している溶融凝固された未炭化の導電性樹脂バインダ 3 とからなっている。

本発明の実施例 2 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造方法は、図 1、図 2、図 4 に示すように、織布化した基材を約 2 0 0 0 ℃ で炭化処理する第 1 の工程 2 0 1 と、炭化処理した基材 1 3 b、1 6 b にバインダとしての導電性樹脂を含浸させる第 2 の工程 2 0 2 と、基材に含浸させた導電性樹脂を樹脂硬化温度（たとえば、約 3 2 0 ℃）で溶融凝固させる第 3 の工程 2 0 3 と、からなる。第 2 の工程 2 0 2 における導電性樹脂は、カーボンプラックを含んだ反応硬化性樹脂または熱硬化性樹脂を用いる。たとえば、導電性樹脂としてはフェノール樹脂にカーボンプラックを混合したものが用いられる。第 3 の工程の樹脂の硬化は 3 5 0 ℃ 以下での溶融硬化焼成であり、炭化処理ではない。

本発明の実施例 2 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造装置は、織布化した基材 1 3 b、1 6 b を炭化処理する炭化焼成炉 2 0 4 と、炭化処理された織布化基材 1 3 b、1 6 b に含浸させる導電性樹脂の液状バインダ 3 を入れた含浸処理容器 2 0 5 と、バインダを樹脂硬化温度（約 3 2 0 ℃）で溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉 2 0 6 と、を備えている。

本発明の実施例 2 では、基材を先に炭化処理しておいて、その後に導電性樹脂を含浸させるもので、導電性樹脂は炭化処理されない。バインダ樹脂により炭化後の基材 1 3 b、1 6 b のヤーン 1（フィラメント 2 を束ねたもの）の強度を強

化し、基材 1 3 b、1 6 b としての耐クリープ性を向上させる。図 2 はヤーン 1 の強度向上、耐クリープ性の原理を示したものであり、実施例 1 での説明に準じる。また、燃料電池の内部抵抗増大抑制についても、実施例 1 と同様の作用、効果（図 6 の作用、効果）がある。実施例 2 は、実施例 1 と比べて、バインダ樹脂を炭化処理しないので、導電性向上の利点は少ないが、既存の炭化織布を後加工で処理可能である利点がある。

【 0 0 1 2 】

本発明の実施例 3 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 は、図 1、図 2 に示すように、撥水層兼用の基材 1 3 b、1 6 b を有し、該基材が、プリカーサの織布の炭化処理されたヤーン 1 と、炭化されたヤーン 1 のフィラメント 2 間に含浸してフィラメントを結合している溶融凝固された未炭化の非導電性樹脂バインダ 3 とからなっている。

本発明の実施例 3 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造方法は、図 1、図 2、図 5 に示すように、織布化した基材 1 3 b、1 6 b を約 2 0 0 0 °C で炭化処理する第 1 の工程 3 0 1 と、炭化処理した基材 1 3 b、1 6 b にフッ素系樹脂（たとえば、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PVDF、ETFE）またはシリコン系樹脂 3 を溶媒に溶かした状態で含浸させる第 2 の工程 3 0 2 と、基材に含浸させたフッ素系樹脂またはシリコン系樹脂 3 を硬化または熱溶着させる第 3 の工程 3 0 3 と、からなる。第 3 の工程の樹脂の硬化または溶着は 3 0 0 °C 以下での硬化または溶着であり、炭化処理ではない。

本発明の実施例 3 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造装置は、図 5 に示すように、織布化した基材 1 3 b、1 6 b を約 2 0 0 0 °C で炭化処理する炭化焼成炉 3 0 4 と、炭化処理された織布化基材 1 3 b、1 6 b に含浸させる非導電性樹脂を溶媒に溶かした液状バインダを入れた含浸処理容器 3 0 5 と、バインダをバインダ樹脂の融点近傍（たとえば、3 2 0 °C）で溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉 3 0 6 と、を備えている。

本発明の実施例 3 では、基材 1 3 b、1 6 b を先に炭化処理しておいて、その後バインダ樹脂 3 を含浸させるもので、樹脂 3 は炭化処理されない。バインダ樹脂 3 により炭化後の基材 1 3 b、1 6 b のヤーン（フィラメントを束ねたもの

）の強度を強化し、基材 1 3 b、1 6 b としての耐クリープ性を向上させる。図 2 はヤーンの強度向上、耐クリープ性の原理を示したものであり、実施例 1 での説明に準じる。実施例 3 は、実施例 1 と比べて、バインダ樹脂を炭化处理しないので、導電性向上の効果は無いが、既存の炭化織布を後加工で処理可能である利点がある。また、樹脂 3 に撥水性を付与することで耐水性を改善することが可能である。また、燃料電池の内部抵抗増大抑制についても、実施例 1 と同様の作用、効果（図 6 の作用、効果）がある。

【 0 0 1 3 】

本発明の実施例 4 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 は、図 7、図 8 に示すように、基材 1 3 b、1 6 b を有し、該基材 1 3 b、1 6 b が、不織布化したカーボン繊維の抄紙と該抄紙に含浸量に分布をもたせて（たとえば、縞状に）含浸され炭化された炭化樹脂バインダとからなる。バインダ量が多い部位は耐クリープ性のある剛直部位 4 となりバインダ量が少ない部位は可撓性のある柔軟部位 5 となっている。ロールに巻く場合は、湾曲の軸芯と平行方向に柔軟部位 5 は延びており、巻付けを可能にしている。

本発明の実施例 4 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造方法は、図 7、図 8 に示すように、カーボン繊維で湿式で抄紙（不織布、基材 1 3 b、1 6 b となる）を作製する工程 4 0 1 と、湿式で不織布化したカーボン繊維の抄紙に樹脂のバインダ 3 を不均一に含浸させる第 1 の工程 4 0 2 と、バインダを不均一に含浸させた抄紙を炭化处理（焼成）しバインダを炭化する第 2 の工程 4 0 3 と、からなる。

本発明の実施例 4 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造装置は、図 7 に示すように、湿式で不織布化したカーボン繊維の抄紙に樹脂のバインダを含浸量に分布をもたせて不均一に含浸させる樹脂バインダ不均一含浸装置 4 0 6 と、バインダを含浸した抄紙 1 3 b、1 6 b を炭化处理する炭化焼成炉 4 0 7 と、を備えている。

本発明の実施例 4 では、湿式カーボン不織布（カーボンペーパー）を作製する工程 4 0 1 ではバインダ量はミニマムにしておく。工程 4 0 2 ではバインダ樹脂を不均一、たとえばスプライン状に含浸させる。これは、たとえば多数の平行スリ

ットをもつマスキング 4 0 4 をカーボンペーパーの上に置きバインダ樹脂をスプレー 4 0 5 するか、ディスペンサ（ロボット）で塗布するか、スクリーン印刷などで塗布する。その後、バインダを焼成炭化させる。図 8 に示すように、バインダ含浸部分は強度が向上し剛直部位 4 となって耐クリープ性を発現するが、バインダが含浸していない部分またはバインダの含浸量が少ない部分である柔軟部位 5 では柔軟性、可撓性を維持する。

これによってバインダスプラインと直交方向に、炭化处理カーボンペーパーは曲げ処理可能となり、ロール巻きが可能になって、連続生産が可能になる。その結果、耐クリープ性の向上と良好な生産性の両方が満足される。また、燃料電池の内部抵抗増大抑制についても、実施例 1 と同様の作用、効果（図 6 の作用、効果）がある。

【 0 0 1 4 】

本発明の実施例 5 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 は、図 9 に示すように、乾式で不織布化した基材 1 3 b、1 6 b とその全域に含浸された樹脂バインダ（ピッチ等）3 とが、プレスされ、一括完全炭化处理されたものからなる。

本発明の実施例 5 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造方法は、図 9 に示すように、乾式でプリカーサをフェルト状に不織布化して基材 1 3 b、1 6 b を形成する工程 5 0 1 と、乾式で不織布化した基材 1 3 b、1 6 b に樹脂のバインダ 3 を溶媒に溶かしたものを含浸させる第 1 の工程 5 0 2 と、バインダを含浸させた基材 1 3 b、1 6 b をプレスして厚み方向に圧縮する第 2 の工程 5 0 3 と、プレスされたバインダ含浸の基材 1 3 b、1 6 b を約 1 5 0 0 ～ 2 0 0 0 ℃ で完全炭化处理する第 3 の工程 5 0 4 と、からなる。

本発明の実施例 5 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造装置は、図 9 に示すように、乾式で不織布化した基材 1 3、1 6 b に樹脂のバインダ 3 を含浸させる樹脂バインダ含浸装置 5 0 5 と、バインダを含浸させた基材 1 3、1 6 b をプレスするプレス装置 5 0 6 と、プレスされたバインダ含浸の基材 1 3、1 6 b を完全炭化处理する炭化处理炉 5 0 7 と、を有する燃料電池の拡散層の製造装置。

プリカーサによる乾式不織布は生産性に優れ、低コストで大量に連続生産が可能であり、拡散層基材として有望な材料であるが、嵩高く、過度のクッション性

を有し、また、強度的にも劣り、クリープしやすい点が問題である。

そこで、本発明の実施例 5 では、カーボン繊維に事前に圧縮荷重を付与し、クリープさせた状態の材料を基材として拡散層を形成することで、耐クリープ性に優れた拡散層 1 3、1 6 を得る。

ただし、完全に炭化させた状態で荷重（プレス）をかけるとカーボン繊維が破壊されてしまうため、プリカーサまたは半焼成状態の炭化繊維で乾式不織布を形成し、完全に炭化する前にバインダを含浸させて繊維が柔軟性を維持している状態で、荷重を付与し、圧縮した状態で完全炭化処理を施す。

バインダ含浸により、拡散層基材の耐クリープ性を向上でき、しかも低コストで生産できる。また、燃料電池の内部抵抗増大抑制についても、実施例 1 と同様の作用、効果（図 6 の作用、効果）がある。

実施例 1 ～実施例 5 までは拡散層の基材の耐クリープ性の向上であるが、実施例 6 以降は拡散層の撥水層の耐クリープ性の向上である。

【 0 0 1 5 】

本発明の実施例 6 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 は、図 1 0 に示すように、炭化処理された基材 1 3 b、1 6 b の片側に形成された、カーボンと樹脂（撥水性をもつ樹脂、たとえば P T F E（ポリテトラフルオロエチレン））との混合からなる撥水カーボン層 1 3 a、1 6 a を有し、該撥水カーボン層 1 3 a、1 6 a が、粘着力に乏しいが強度の強い内層部（高剛性層 A）と、該内層部の上に塗布された柔軟で粘着力に優れた表層部（粘着層 B）との、複数の積層構造からなる。撥水カーボン層 1 3 a、1 6 a は炭化処理されないままである。拡散層 1 3、1 6 の厚さは約 2 0 0 μ m で、このうち撥水カーボン層 1 3 a、1 6 a の厚さが約 5 0 ～ 1 0 0 μ m で、粘着層 B の厚さは約 1 0 μ m である。高剛性層 A と粘着層 B とは、同じカーボン、樹脂の混合物でよく（ただし、混合比を変えてもよい）、それを、2 度塗りして、それぞれの層の硬化温度を変えて形成されている。カーボンプラックと P T F E の混合物を約 3 5 0 $^{\circ}$ C 以上で焼成するとバルク状となり高剛性となるが、P T F E の融点近傍（約 3 2 0 $^{\circ}$ C）で焼成すると P T F E の半溶融粒子から糸を引いて粘着力を有するものとなる。燃料電池組立て時には、粘着層 B 側を燃料電池の電極対向側にする。

本発明の実施例 6 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造方法は、図 1 0 に示すように、炭化处理されている基材 1 3 b、1 6 b に複数回撥水層 1 3 a、1 6 a としての樹脂を塗布、焼成（この焼成は樹脂の硬化または溶着の焼成で、炭化の焼成ではない）のプロセスを行い、それぞれのプロセスで条件（たとえば、硬化または溶着などの焼成温度）を異ならせたものである。

本発明の実施例 6 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造方法は、たとえば、カーボン繊維を織布化または不織布化して基材 1 3 b、1 6 b を作製する工程 6 0 1 と、カーボン織布もしくはカーボン不織布に樹脂（たとえば、P T F E などのフッ素系樹脂、フェノール樹脂等）とカーボンとからなる撥水カーボン層 1 3 a、1 6 a をコートした上で前記樹脂の融点を越える高温（たとえば、3 5 0℃）にて焼成する第 1 の工程 6 0 2 と、第 1 の工程後に前記樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層 1 3 a、1 6 a を再度コートした上で前記樹脂の融点近傍の低温（前記高温よりは低温の意味、たとえば、3 2 0℃）にて焼成する第 2 の工程 6 0 3 と、からなる。

本発明の実施例 6 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造装置は、図 1 0 に示すように、カーボン織布もしくはカーボン不織布に塗布された樹脂（たとえば、P T F E）とカーボンとからなる撥水カーボン層 A を樹脂の融点を越える高温（3 5 0℃以上）にて焼成し、ついで撥水カーボン層 A の上に再度塗布された樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層 B（材料は A と同じでよい、ただし焼成温度が異なる）を樹脂の融点近傍の低温（約 3 2 0℃）にて焼成する、樹脂溶融凝固焼成炉 6 0 1 を備えている。樹脂溶融凝固焼成炉 6 0 1 は、焼成温度を変えることにより、高温焼成と低温焼成の両方に使用できる。

撥水層の機械的特性は焼成温度によって変化する。これは P T F E 等の樹脂の溶着状態が変わるためである。P T F E の融点近傍での焼成を行った場合、界面活性剤などの除去は可能であるが、P T F E 粒子は完全には融解しておらず、粒子間の接点でわずかに溶着するのみである。この場合、外部から何らかの荷重がかかった場合、その剪断力によって P T F E は容易に繊維化して（糸を引いて）粘着力を発生する。しかし、融点を越えた温度で焼成を行った場合、完全に溶解して結合力は高まるものの、繊維化は発生しにくくなり、粘着性は消失する。拡

散層の望ましい特性として強度（耐クリープ）と表面の触媒層に対する粘着性があり、これを同時に実現することは、従来、困難であった。本発明では、1層目を高温で焼成して内層Aの高剛性層を形成し、それによって対クリープ性を得、その後第2層目を塗布、低温焼成することで表層Bの粘着層を得る。

この時、樹脂は層AとBとで同一組成（混合比）でもよいが、組成を変えるとより効果的である。たとえば、内層部は強度をより増大させるためPTFE比率を増加し、表層部は接触抵抗を維持するためPTFE比率を減少させることが有効である。また、燃料電池の内部抵抗増大抑制についても、実施例1と同様の作用、効果（図6の作用、効果）がある。

【0016】

本発明の実施例7の燃料電池の拡散層13、16は、図11に示すように、炭化处理されている基材13b、16bと、その燃料電池電極側に形成される撥水カーボン層13a、16aとからなり、撥水カーボン層13a、16aが、図11に示すように、カーボン（たとえば、カーボンプラック）とバインダ（樹脂やセルロース）とからなり、バインダが2種類のバインダC、Dを含む。

2種類のバインダのうち一種のバインダCは、粘着性のある樹脂、たとえばPTFE（PTFEの粒子とその粒子から糸を引いた繊維状のもの）であり、もう一種のバインダは、バインダCを構成する樹脂（たとえば、PTFE）より剛性が高い材料（たとえば、セルロース）であり、これらバインダC、Dは溶媒（たとえば、エタノール）に溶かしてスラリー状または液状になった状態で、基材13b、16bに塗布され、樹脂の融点温度（約320℃）近傍で溶融凝固焼成される。

本発明の実施例7の燃料電池の拡散層13、16の製造方法では、図11に示すように、拡散層13、16に形成される撥水カーボン層13a、16aが2種類のバインダにより形成される。

本発明の実施例7の燃料電池の拡散層13、16の製造方法では、拡散層13、16に形成される撥水カーボン層13a、16aのバインダとして粘着性のある樹脂Cと該樹脂より剛性が高い材料Dを用いる。粘着性のある樹脂は、たとえばPTFEであり、剛性が高い材料は油溶性セルロース等である。バインダは炭

化処理されている基材に塗布され、樹脂の融点近傍の温度で、一括、溶融凝固される。

本発明の実施例 7 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造装置は、図 1 1 に示すように、基材 1 3 b、1 6 b に塗布された、カーボンと 2 種類の樹脂バインダを含む撥水カーボン層 1 3 a、1 6 a を、バインダ樹脂の融点近傍の温度（たとえば、約 3 2 0℃）で溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉 7 0 1 を備えている。

P T F E は比較的剛性が弱い樹脂であるが、剛性の高い材料（たとえば、セルローズ）を添加することにより、粘着性を維持したまま、撥水カーボン層 1 3 a、1 6 a の強度、耐クリープ性を向上できる。また、燃料電池の内部抵抗増大抑制についても、実施例 1 と同様の作用、効果（図 6 の作用、効果）がある。

【 0 0 1 7 】

本発明の実施例 8 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 は、図 1 2 に示すように、炭化処理されている基材 1 3 b、1 6 b に、少なくともカーボン（たとえば、カーボンプラック）と樹脂（たとえば P T F E）とからなるペーストを塗布焼成した撥水層 1 3 a、1 6 a を有し、該撥水層 1 3 a、1 6 a が塗布焼成前に剪断力を付与されて繊維化が促進されたものからなる。

本発明の実施例 8 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造方法は、図 1 2 に示すように、少なくともカーボンと樹脂（たとえば P T F E 等のフッ素系樹脂）とからなるペーストに剪断力を付与する第 1 の工程と、剪断力が付与されたペーストを基材 1 3 b、1 6 b に塗布する第 2 の工程と、ペーストを基材に塗布後ペースト（撥水層 1 3 a、1 6 a となる部分）が塗布された基材を焼成（樹脂の硬化または溶着）する第 3 の工程と、からなる。

本発明の実施例 8 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造装置は、図 1 2 に示すように、少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストに剪断力を付与するミキサ 3 1 と、該剪断力が付与されたペーストを炭化処理されている基材 1 3 b、1 6 b に塗布する塗布装置（吐出ヘッド）3 3 と、基材に塗布されたペーストを前記樹脂の融点近傍の温度で溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉（この炉は他の実施例のものに準じる）と、を有する。

第 1 の工程は、図 1 2 において、メインタンク 3 0 からのペーストをミキサ 3

1 に供給し、ミキサにてミキシングすることによりペーストに剪断力を付与することにより行う。剪断力付与により、ペーストに粘着性を発現させる。この場合、樹脂の繊維化を促進させるためミキサ 3 1 周囲にヒータ 3 2 を配置してミキサを加熱する。第 2 の工程は、剪断力を付与されたペーストを吐出ヘッド 3 3 から吐出させて基材 1 3 b、1 6 b 上に塗布し、撥水カーボン層 1 3 a、1 6 a を形成する。第 3 の工程における焼成は、たとえば 3 2 0 °C で行い、樹脂を溶着または硬化させる。

剪断力付与により P T F E の繊維化が促進され、強度、耐クリープ性が向上する。また、燃料電池の内部抵抗増大抑制についても、実施例 1 と同様の作用、効果（図 6 の作用、効果）がある。

【 0 0 1 8 】

本発明の実施例 9 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 は、図 1 3、図 1 4 に示すように、炭化处理されている基材 1 3 b、1 6 b に少なくともカーボン（たとえば、カーボンブラック）と樹脂（たとえば、P T F E）とからなるペーストを塗布焼成（この焼成は樹脂の融点近傍で行われる樹脂の熔融凝固のための焼成）した撥水層 1 3 a、1 6 a を有し、撥水層 1 3 a、1 6 a が焼成後、室温から樹脂融点までの間にある温度（たとえば、室温）で剪断力を付与されているものからなる。

本発明の実施例 9 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造方法は、図 1 3、図 1 4 に示すように、少なくともカーボンと樹脂（たとえば、P T F E 等のフッ素系樹脂）とからなる撥水カーボン層 1 3 a、1 6 a を基材 1 3 b、1 6 b 上に形成する第 1 の工程と、撥水カーボン層 1 3 a、1 6 a を形成した基材を焼成（約 3 2 0 °C で溶着または硬化）する第 2 の工程と、焼成後の基材を基材幅方向に応力を発生させるプレスロール 4 0、4 1 間に通して撥水カーボン層に剪断力を付与する第 3 の工程と、からなる。

本発明の実施例 9 の燃料電池の拡散層 1 3、1 6 の製造装置は、図 1 3、図 1 4 に示すように、少なくともカーボンと樹脂（たとえば、P T F E）とからなるペーストを基材に塗布する塗布装置（図 1 2 の塗布装置に準じたものを使用できる）と、基材に塗布されたペーストを樹脂（たとえば、P T F E）の融点（約 3

20℃) 近傍の温度で溶融凝固させる樹脂溶融凝固焼成炉(この炉は他の実施例のものに準じる)と、焼成後のペーストが基材ごと通された時に焼成後のペーストに剪断力を発生させる一対の剪断力付与ロール40、41と、を有する。

プレスロール40、41の各々に、プレスロール中央の左右部に逆向きのスクリュウ状の溝を切っておき、プレスロール40、41を回転させた時に、プレスロールによって挟まれた拡散層に幅方向に剪断力を付与する。

本発明の実施例9では、剪断力付与によりPTFEの繊維化が促進され、強度、耐クリープ性が向上する。また、燃料電池の内部抵抗増大抑制についても、実施例1と同様の作用、効果(図6の作用、効果)がある。

【0019】

【発明の効果】

請求項1の燃料電池の拡散層、請求項2の燃料電池の拡散層の製造方法、請求項3の燃料電池の拡散層の製造装置によれば、織布系拡散層基材に樹脂バイндаを添加し炭化処理を行うので、拡散層の基材の耐クリープ性を向上させることができるとともに、導電性を向上させることができる。

請求項4の燃料電池の拡散層、請求項5の燃料電池の拡散層の製造方法、請求項6の燃料電池の拡散層の製造装置によれば、炭化処理を行った織布に導電性樹脂を含浸するので、拡散層の基材の耐クリープ性を向上させることができる。また、既存の炭化織布を後加工で処理可能であるという利点がある。

請求項7の燃料電池の拡散層、請求項8の燃料電池の拡散層の製造方法、請求項9の燃料電池の拡散層の製造装置によれば、炭化処理を行った織布に樹脂を含浸し硬化または熱溶着させるので、拡散層の基材の耐クリープ性を向上させることができる。また、撥水性を付与して拡散層の耐水性を改善することができ、また、既存の炭化織布を後加工で処理可能であるという利点がある。

請求項10の燃料電池の拡散層、請求項11の燃料電池の拡散層の製造方法、請求項12の燃料電池の拡散層の製造装置によれば、湿式で不織布化したカーボン繊維の抄紙に樹脂のバイндаを不均一に含浸させ、炭化処理するので、バイнда添加により拡散層の基材の耐クリープ性を向上させることができる。また、バイндаを不均一に含浸させるので、バイндаを含浸させていない部分またはバイ

ンダの含浸が少ない部分は可撓性を有し、連続生産が可能になる。

請求項 1 3 の燃料電池の拡散層、請求項 1 4 の燃料電池の拡散層の製造方法、請求項 1 5 の燃料電池の拡散層の製造装置によれば、乾式で不織布化した基材に樹脂のバインダを含浸させ、プレスし、その後、完全炭化処理するので、バインダ添加とプレスによる圧縮変形付与により拡散層の基材の耐クリープ性を向上させることができる。また、炭化処理前にプレスするので、カーボン繊維の破壊はない。

請求項 1 6 の燃料電池の拡散層、請求項 1 7、1 8 の燃料電池の拡散層の製造方法、請求項 1 9 の燃料電池の拡散層の製造装置によれば、樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層を 2 層に形成し、下層を樹脂の融点を越える高温にて焼成するので、高剛性層を形成でき、拡散層の撥水層の耐クリープ性を向上させることができる。また、その上に再度前記樹脂とカーボンとからなる撥水カーボン層をコートした上で前記樹脂の融点近傍の低温にて焼成するので、外力が加わった時に剪断力によって樹脂は糸を引いて表面に粘着層を形成でき、MEA の触媒層への粘着性を向上させることができる。

請求項 2 0、2 1 の燃料電池の拡散層、請求項 2 2、2 3 の燃料電池の拡散層の製造方法、請求項 2 4 の燃料電池の拡散層の製造装置によれば、拡散層に形成される撥水カーボン層が 2 種類のバインダにより形成されるので、剛性の高いほうの材料の添加により、拡散層の撥水層の耐クリープ性を向上させることができる。

請求項 2 5 の燃料電池の拡散層、請求項 2 6 の燃料電池の拡散層の製造方法、請求項 2 7 の燃料電池の拡散層の製造装置によれば、少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストに焼成前に剪断力を付与するので、剪断力付与により樹脂の繊維化が促進されてバインダの結着力が増し、撥水カーボン層の強度が向上して拡散層の耐クリープ性を向上させることができる。

請求項 2 8 の燃料電池の拡散層、請求項 2 9 の燃料電池の拡散層の製造方法、請求項 3 0 の燃料電池の拡散層の製造装置によれば、基材に塗布した少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストを焼成後、基材とともに基材幅方向に応力を発生させるロール間に通して撥水カーボン層に剪断力を付与するので、剪断力付

与により樹脂の繊維化が促進されてバインダの結着力が増し、撥水カーボン層の強度が向上して拡散層の耐クリープ性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例 1、2、3 の拡散層の製造方法、製造装置で製造された実施例 1、2、3 の拡散層の拡大断面図である。

【図 2】

本発明の実施例 1、2、3 の燃料電池の拡散層の製造方法、製造装置で製造された実施例 1、2、3 の拡散層と従来製法で製造された拡散層との、荷重付与時のヤーンの拡大断面変形図である。

【図 3】

本発明の実施例 1 の燃料電池の拡散層の製造方法の工程図と、各工程での拡散層および製造装置の概略図である。

【図 4】

本発明の実施例 2 の燃料電池の拡散層の製造方法の工程図と、各工程での拡散層および製造装置の概略図である。

【図 5】

本発明の実施例 3 の燃料電池の拡散層の製造方法の工程図と、各工程での拡散層および製造装置の概略図である。

【図 6】

本発明実施例（何れの実施例でもよい）の燃料電池の拡散層の製造方法で製造された拡散層を装着した燃料電池の定寸締めスタックの内部抵抗の変化図である。

【図 7】

本発明の実施例 4 の燃料電池の拡散層の製造方法の工程図と、各工程での拡散層および製造装置の概略図である。

【図 8】

本発明の実施例 4 の燃料電池の拡散層の製造方法で製造された拡散層の拡大断面図である。

【図 9】

本発明の実施例 5 の燃料電池の拡散層の製造方法の工程図と、各工程での拡散層および製造装置の概略図である。

【図 1 0】

本発明の実施例 6 の燃料電池の拡散層の製造方法の工程図と、各工程での拡散層および製造装置の概略図である。

【図 1 1】

本発明の実施例 7 の燃料電池の拡散層の製造方法で製造された拡散層の拡大断面図およびその製造装置の概略図である。

【図 1 2】

本発明の実施例 8 の燃料電池の拡散層の製造方法で用いる製造装置の側面図である。

【図 1 3】

本発明の実施例 9 の燃料電池の拡散層の製造方法で用いる製造装置の側面図である。

【図 1 4】

本発明の実施例 9 の燃料電池の拡散層の製造方法で用いる製造装置の正面図である。

【図 1 5】

本発明実施例の燃料電池の拡散層の製造方法で製造された拡散層が組み付けられた燃料電池の正面図である。

【図 1 6】

図 1 5 の燃料電池のモジュールの拡大断面図である。

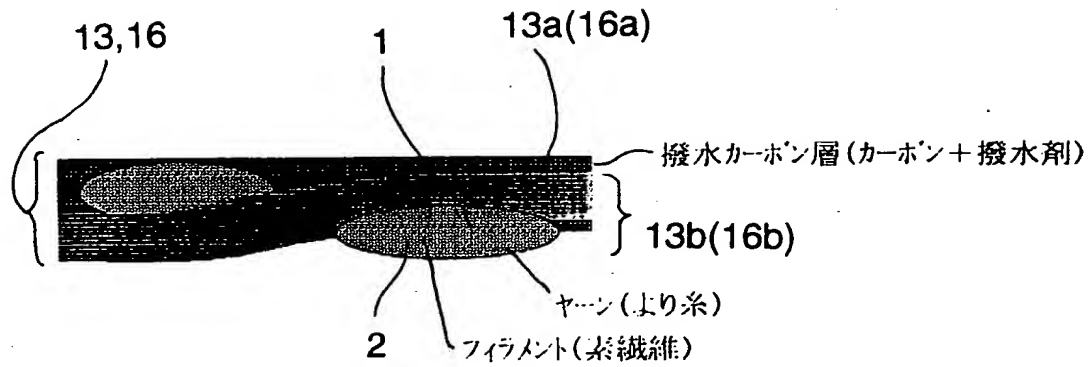
【符号の説明】

- 1 ヤーン
- 2 フィラメント
- 3 バインダ
- 4 剛直部位
- 5 柔軟部位

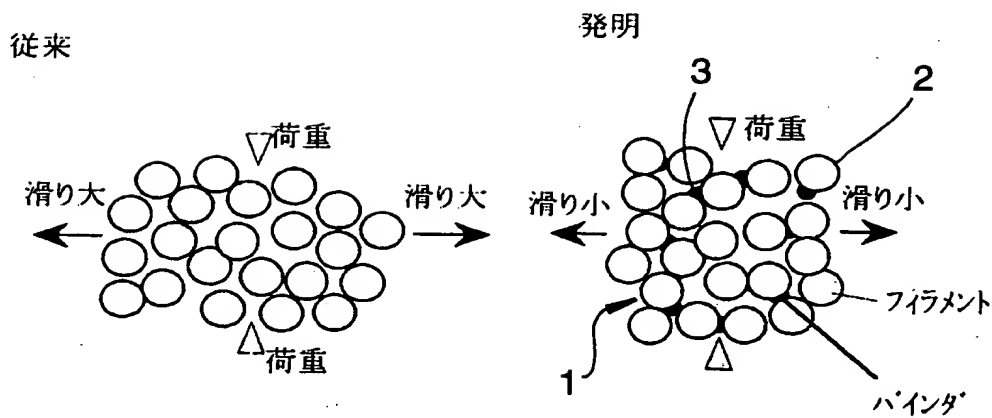
- 1 0 (固体高分子電解質型) 燃料電池
- 1 1 電解質膜
- 1 2 触媒層
- 1 3 拡散層
- 1 3 a 撥水カーボン層 (撥水層)
- 1 3 b 基材
- 1 4 電極 (アノード、燃料極)
- 1 5 触媒層
- 1 6 拡散層
- 1 6 a 撥水カーボン層 (撥水層)
- 1 6 b 基材
- 1 7 電極 (カソード、空気極)
- 1 8 セパレータ
- 1 9 モジュール
- 2 0 ターミナル
- 2 1 インシュレータ
- 2 2 エンドプレート
- 2 3 スタック
- 2 4 締結部材 (テンションプレート)
- 2 5 ボルトまたはナット
- 2 6 冷却水流路
- 2 7 ガス流路
- 3 0 メインタンク
- 3 1 ミキサ
- 3 2 ヒータ
- 3 3 吐出ヘッド
- 4 0、4 1 プレスロール

【書類名】 図面

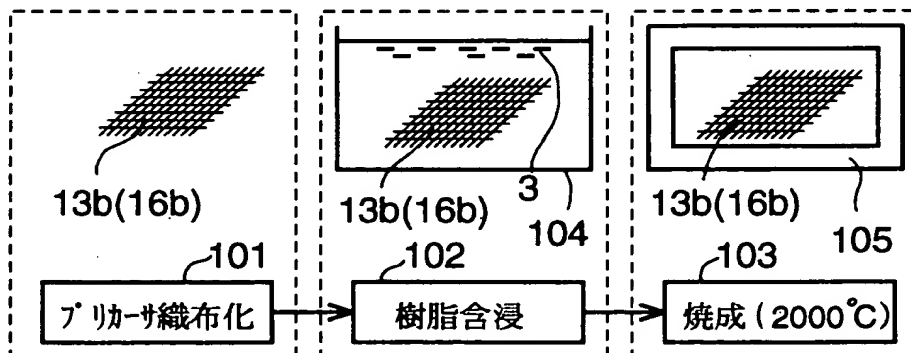
【図 1】



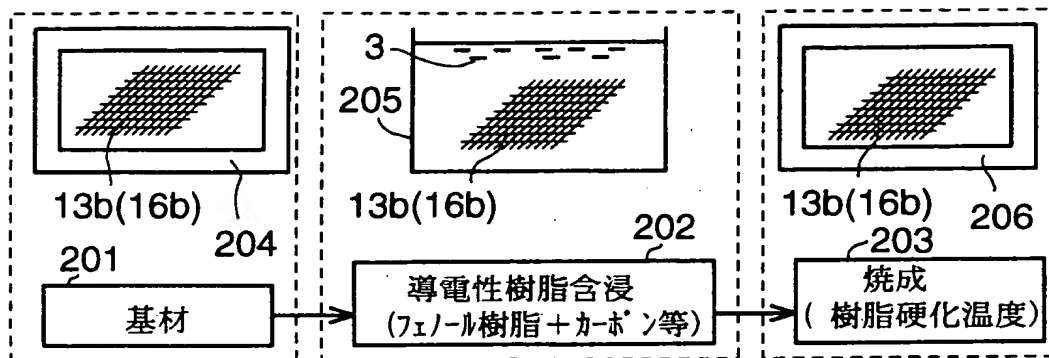
【図 2】



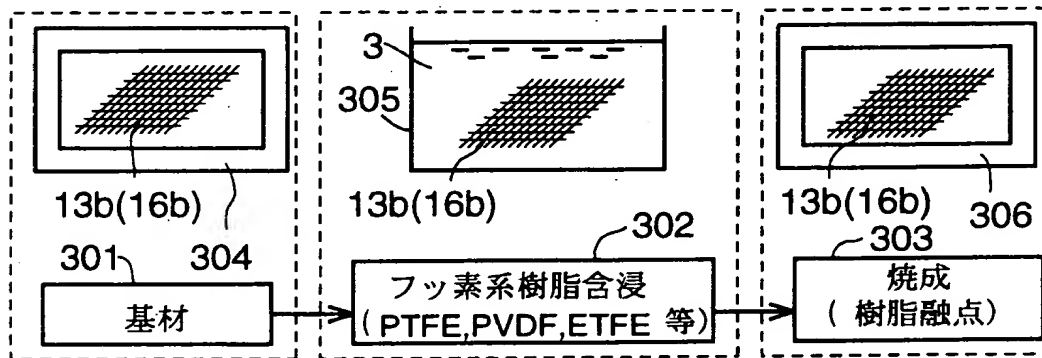
【図 3】



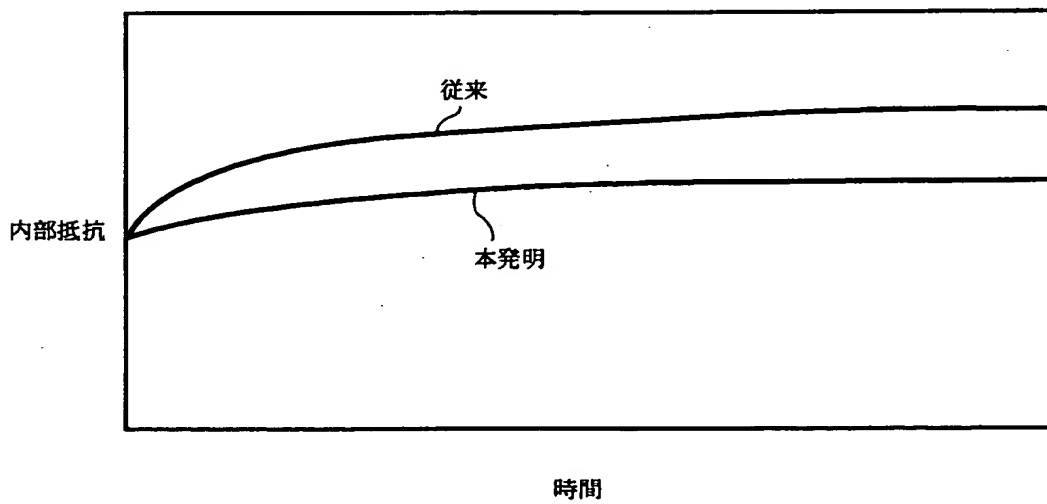
【図 4】



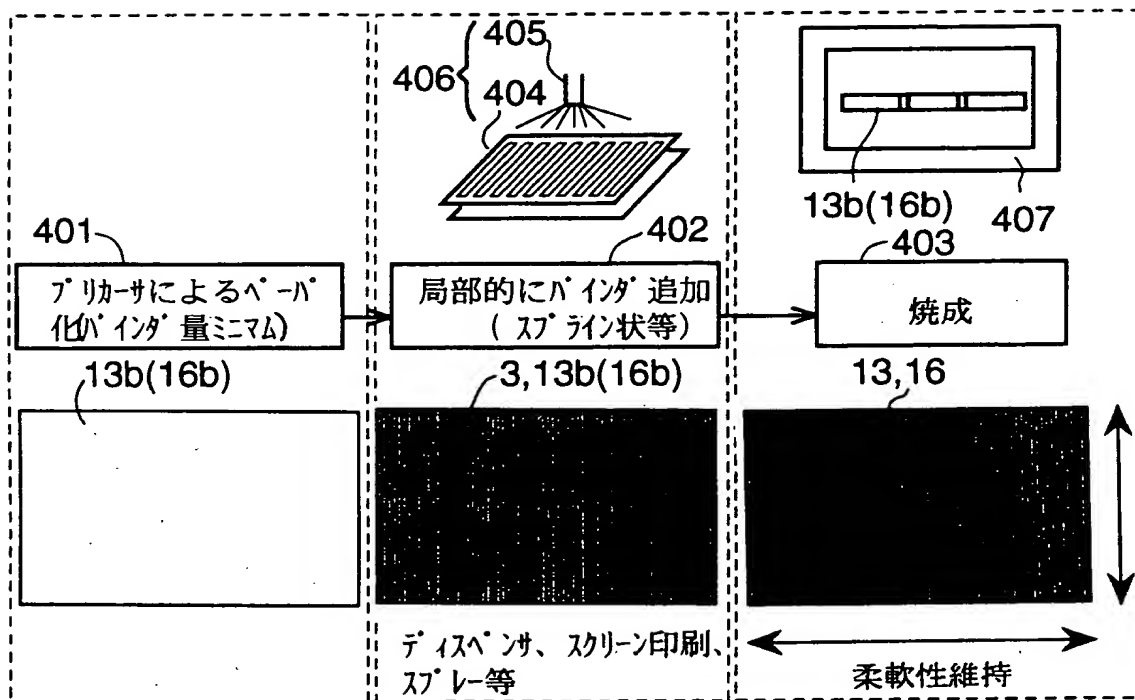
【図 5】



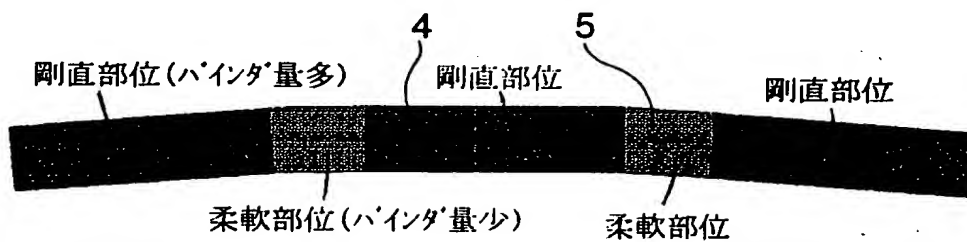
【図 6】



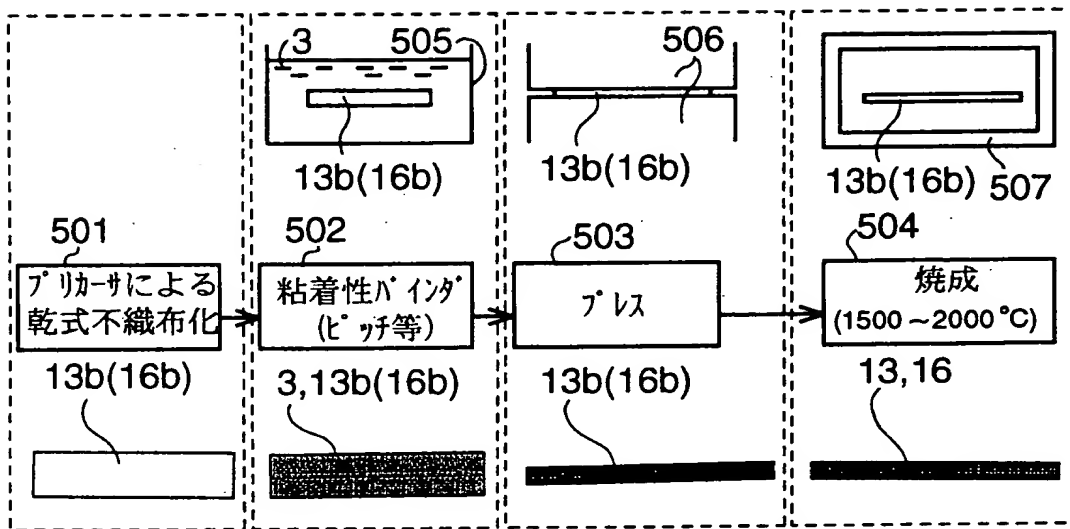
【図 7】



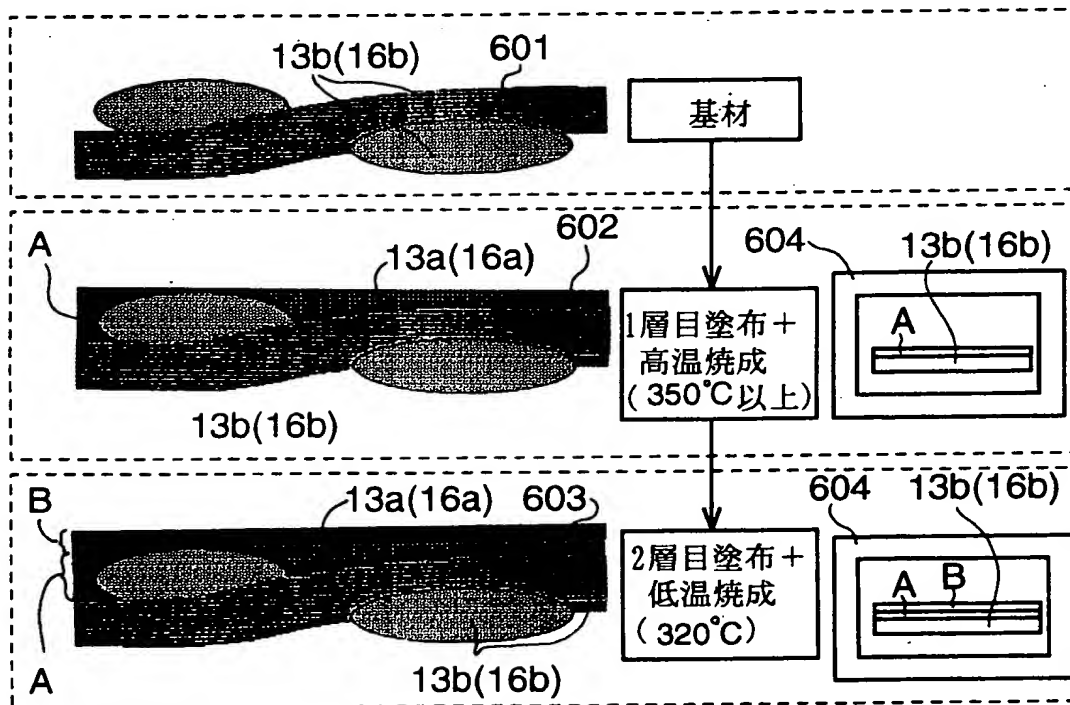
【図 8】



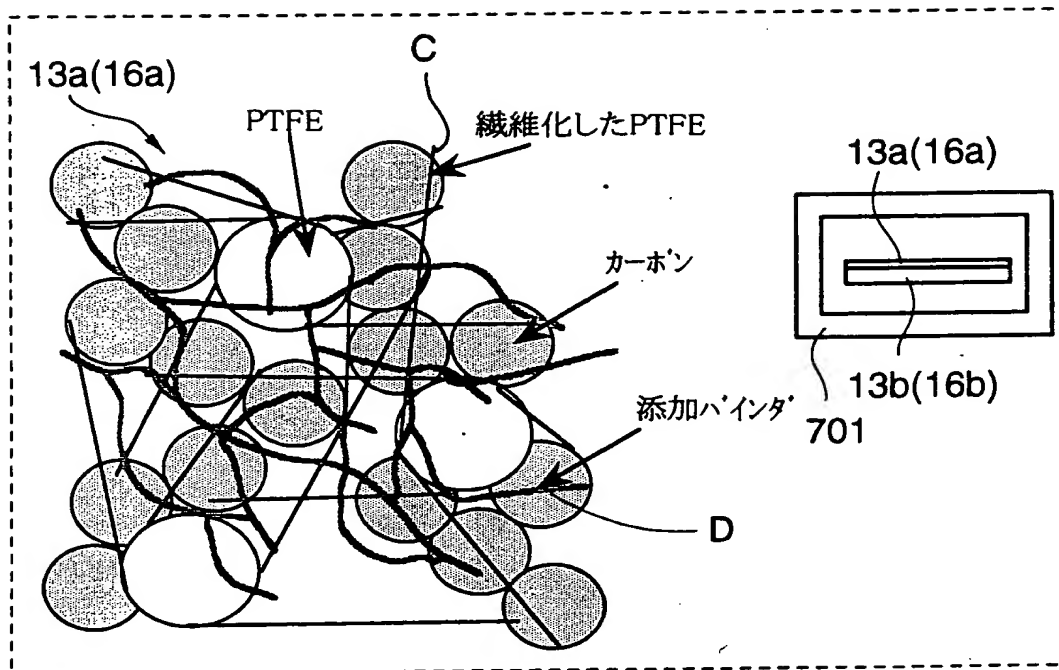
【図 9】



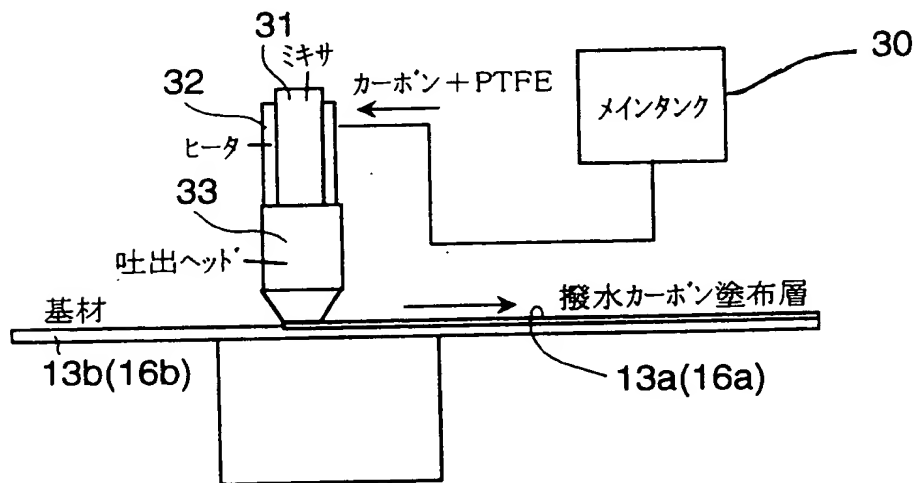
【図 1 0】



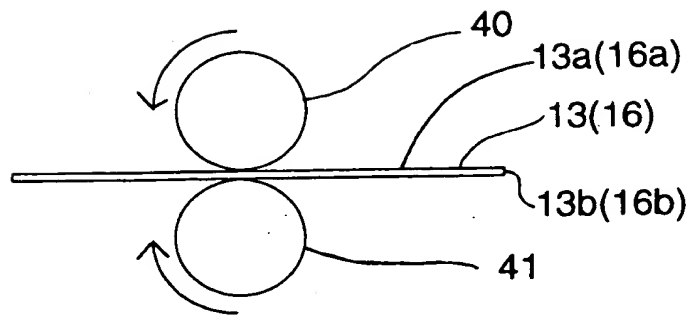
【図 1 1】



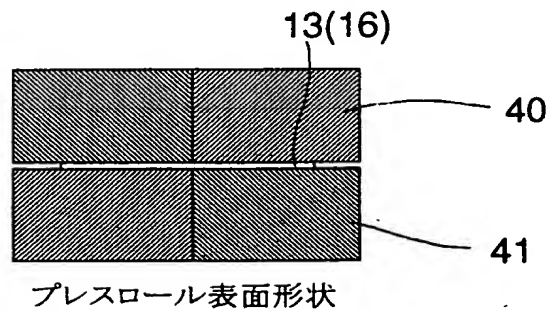
【図 1 2】



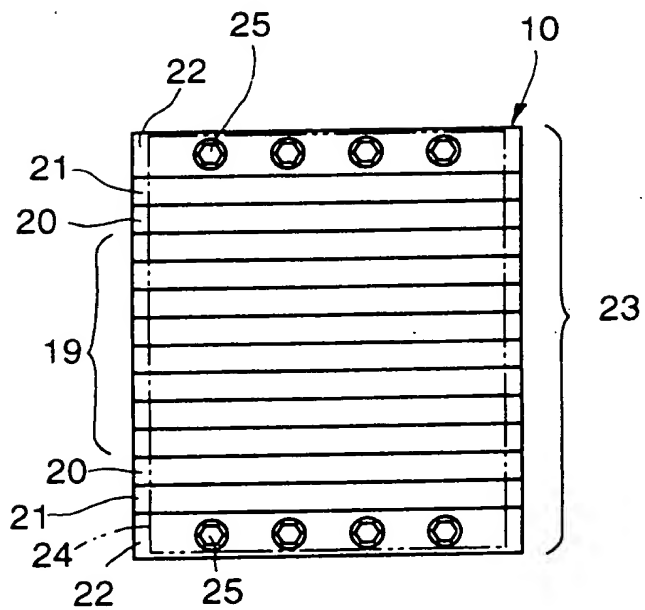
【図 1 3】



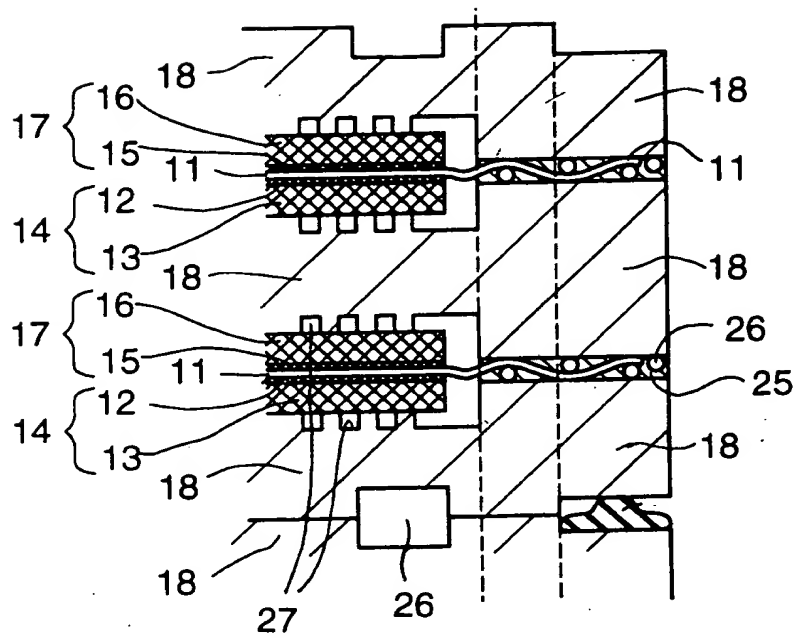
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 16】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 拡散層の耐クリープ性を向上できる燃料電池の拡散層の製造方法の提供。

【解決手段】 織布化した基材に樹脂のバインダを含浸させる第1の工程と、バインダを含浸させた基材を炭化处理する第2の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。織布化した基材を炭化处理する第1の工程と、炭化处理した基材に導電性樹脂または樹脂を含浸させる第2の工程と、基材に含浸させた導電性樹脂または樹脂を硬化させる第3の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。少なくともカーボンと樹脂とからなるペーストに剪断力を付与する第1の工程と、剪断力が付与されたペーストを基材に塗布する第2の工程と、ペーストを基材に塗布後ペーストが塗布された基材を焼成する第3の工程と、からなる燃料電池の拡散層の製造方法。

【選択図】 図2

特 2 0 0 0 - 3 1 6 0 1 2

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 1 6 0 1 2
受付番号	5 0 0 0 1 3 3 7 2 9 1
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 1 0 月 1 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成12年10月17日

次頁無

特 2000-316012

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社